

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНОИДОВ В ЧЁРНЫХ СЛАНЦАХ

И.Я.Коротаева, Н.А.Бронникова

*Восточно-Сибирский научно-исследовательский институт геологии,
геофизики и минерального сырья
664007, Иркутск, Декабрьских Событий, 29
geolog@irnet.ru*

Поступила в редакцию 16 июля 2001 г.

Исследовано влияние термообработки на поведение платины и платиноидов, входящих в состав металлоорганических соединений, при вскрытии анализируемого материала царской водкой. Установлено, что высокотемпературный обжиг пробы (при 800 °С) способствует наиболее полному извлечению платины в раствор царской водкой. Улетучивания элемента при этом не наблюдается. Подобная тенденция характерна и для родия. При определении палладия в данных условиях отмечаются потери, связанные, возможно, с улетучиванием его соединений.

При исследовании сорбции платины и платиноидов (палладия, родия, иридия) из кислых и водных растворов различных пород установлено, что по отношению к сорбентам, обогащенным углеродистым веществом, рассматриваемые элементы разделяются на две группы: платина и палладий в водной среде извлекаются такими сорбентами достаточно полно (65-100 % от количества элемента в растворе); родий, иридий сорбируются незначительно (от 2,0 до 45 %), большая часть элементов остается в растворе. Изменение кислотности среды, из которой осуществляется процесс, существенно меняет положение. Так, например, в солянокислой (6М) среде платина практически не сорбируется на чёрных сланцах, родий на 95 % остается в растворе, палладий может сорбироваться до 27 %, а иридий - до 65 %.

Соблюдение указанных условий при определении платины (а также родия) может свести аналитическую погрешность к минимуму.

Коротаева Ирина Яковлевна - кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник по аналитической химии. Область научных интересов: аналитика, метрология, геохимия благородных металлов (золото, платина). Автор 105 печатных работ.

Бронникова Наталья Александровна - инженер-физик. Занимается анализом горных пород. Автор двух опубликованных работ.

ВВЕДЕНИЕ

Идея присутствия повышенных содержаний платины в чёрных сланцах получила широкое распространение в научной литературе [1, 2]. В ряде золоторудных месторождений, относящихся к образованиям такого типа, наряду с золотом наблюдаются и повышенные содержания платины [2]. Осуществление углублённых геолого-геохимических исследований этого вопроса требует

высокого аналитического уровня определения элемента.

В работах, посвящённых аналитической химии платины, отмечаются определенные сложности при определении её в чёрных сланцах [3, 7]. Этот вопрос не раз обсуждался в литературе. Мнения по нему различны. Одни исследователи считают источником проблемы наличие в этих породах остаточного содержания органических

соединений, т.е. углеродистого вещества. Именно с ним связываются потери платины в ходе анализа пород. Они (потери) определяются либо сорбцией платины, перешедшей в раствор при вскрытии, на углеродистых частицах неразложившегося остатка, либо улетучиванием элемента, связанного с остаточными органическими веществами, при обжиге породы в ходе её анализа.

Имеется и другая точка зрения на этот вопрос, также основанная на экспериментальных исследованиях, в ходе которых было установлено, что улетучивания платины при обжиге чёрных сланцев не наблюдается [5, 7]. Авторы данных работ считают, что проблема заключается в недостаточном метрологическом обеспечении аналитических работ: отсутствие стандартных образцов чёрных сланцев, аттестованных по содержанию платины и платиноидов, создает предпосылки для значительных погрешностей в определении элемента.

Однако нужно отметить следующую ситуацию: для исследований в этих направлениях использовались чёрные сланцы, отобранные с разных природных объектов, отличающихся условиями формирования. Вопрос о формах вхождения платины, присутствующей в этих образованиях, окончательно не решён: обнаруженные содержания элемента (по причинам, указанным выше) в ряде случаев можно считать проблематичными. Следовательно, вопрос о причинах возможных потерь платины в ходе её аналитического определения остается, в какой-то степени, открытым.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Представляется весьма полезным провести изучение процесса улетучивания платины и других платиноидов при термообработке материала, для которого априори известны такие характеристики, как форма вхождения элементов и их содержание. Таким материалом может быть специально приготовленная смесь из порошковой массы горной породы (в нашем случае - чёрный сланец, гранит), в которую введено заданное количество рассматриваемых элементов, связанных с азот- и серосодержащими группами органического вещества. Соединения такого типа могут присутствовать в природных образованиях, насыщенных углеродистыми веществами [8]. В процессе обжига при относительно высоких температурах (700-800 °C) органические соединения разрушаются, а образовавшиеся продукты улетучиваются. Полученные в результате эксперимента данные должны прояснить поведение рассматриваемых элементов, а сделанные

выводы могут быть, в какой-то мере, перенесены на те природные объекты, в которых платина присутствует в виде металлоорганических соединений.

Другой фактор, влияющий на результат определения платины - сорбция элемента на неразложившемся в процессе вскрытия осадке. Эффективность этого процесса зависит от ряда причин. Во-первых, сорбционную ёмкость неразложившегося остатка породы определяет не только наличие частиц углеродистых веществ, но и его состав в целом. Во-вторых, сорбция носит существенно конкурентный характер между поглощением растворенного вещества и растворителя. Следовательно, изменение состава последнего может существенно изменить ход этого процесса. Задачей данной работы была оценка роли указанных трёх факторов (наличие углеродистых веществ, состав породы в целом, состав растворителя) при аналитическом определении содержаний платины. Для получения сравнительной характеристики сорбентов разного состава в эксперименте использовались материалы как содержащие углеродистые вещества (чёрные сланцы), так и не содержащие их (чёрный сланец после обжига при 750°C, каолин, гранодиорит).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Смеси, используемые для исследования поведения металлоорганических соединений платины и платиноидов в процессе термообработки, готовились следующим образом. В порошковую массу породы весом 3 г вводилось 0.5 мл толуольного раствора металлоорганических соединений платины, палладия, родия, иридия. Этот раствор был получен экстракцией элементов из трёхмолярного солянокислого раствора толуольным раствором гидрохлорида алкиланилина (0.11 моль/л) и ди-н-бутилсульфида (0.1 моль/л). Получившийся экстракт содержал 0.1 мкг/мл платины, по 0.05 мкг/мл палладия и родия, 0.2 мкг/мл иридия. Содержания микроэлементов в этом растворе были проверены непосредственным их атомно-абсорбционным определением. Природный материал, в который вводили органический раствор, существенно различался между собой. Он был представлен чёрным сланцем, подготовленным для создания стандартного образца СЧС-1 (характеристика его дана в [9], содержание в нем органического углерода составляет 1.3 %) и гранитом, в котором углеродистые вещества отсутствуют, а содержание платины, определённое экстракционно-атомно-абсорбционным методом (по методике [10]), составляет 0.002 г/т. Получив-

шиеся смеси (навески в фарфоровых тиглях с введённым толуольным раствором) подсушивали в течение суток на воздухе. Далее проводили их термообработку в муфельной печи при температуре 100, 300, 400, 600, 700, 800 °С в течение часа. После этого в них определяли содержания Pt, Pd, Rh и Ir указанным выше методом с царсководочным вскрытием получившегося продукта, используя атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-3 с электротермическим атомизатором ЕА-3 (фирма Карл Цейсс, Йена).

Эксперимент, аналогичный описанному, был осуществлён также с использованием «изменённой» породы - черного сланца СЧС-1 после обжига при 750 °С, в котором произошли деструкция углеродистого вещества и изменение значительной части минералов, составляющих породу.

Для характеристики сорбционной ёмкости чёрных сланцев и других пород по отношению к платине и платиноидам были проведены следующие эксперименты. В водные растворы хлоридных комплексов указанных элементов вводили в качестве сорбентов (по 0,5 г /т) чёрные сланцы СЛГ-1 [11] (содержащие органические вещества на уровне 1,0 %) и СЧС-1, а также продукт, получившийся после обжига последнего при 750 °С. Кроме этого в эксперименте изучали породы, значительно отличающиеся по составу и не содержащие углеродистых веществ: каолин и гранодиорит. Объём раствора - 50 мл, содержание в нем элементов: 0,5 мкг платины, 0,25 мкг палладия и

родия и 1 мкг иридия. Время сорбции - 48 часов.

Для сравнительной оценки сорбционной ёмкости указанных пород была проведена серия экспериментов с использованием в качестве сорбента активированного угля марки БАУ, отличающегося сильно развитой склонностью к сорбции в водных средах.

Кроме водной среды была исследована сорбция платины и платиноидов из солянокислой (6М раствор) и царсководочной (соотношение царской водки и воды 1:1) сред на тех же сорбентах (при том же соотношении твердой и жидкой фаз: 0,5 г сорбента на 50 мл раствора). Через 48 часов после введения сорбента последний отделяли от раствора фильтрацией. Раствор высушивали на плитке до влажных солей, которые растворяли затем в трёхмолярной соляной кислоте. В полученном растворе экстракционно-атомно-абсорбционным методом определяли платину и платиноиды. Количество сорбированного элемента рассчитывали по разнице между введённым в раствор и оставшемся в нём после сорбции содержаниями элемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 представлены результаты, полученные при исследовании влияния термообработки на металлоорганические соединения платины и платиноидов, входящих в состав искусственных смесей.

Таблица 1

Влияние термообработки на переход в царсководочный раствор платины, находящейся в анализируемом продукте в составе металлоорганических соединений

Материал, в который вводился раствор, содержащий металлоорганические соединения Pt	Температура термообработки, °С	Количество платины, перешедшей в царсководочный раствор (по пяти параллельным экспериментам)		
		Интервал содержания, мкг	Среднее количество, мкг	% от введенного в пробу
Черный сланец СЧС-1	Без обжига	0,013-0,032	0,026	52,0
	100	0,020-0,030	0,023	46,0
	300-400	0,020-0,035	0,029	58,0
	600	0,030-0,045	0,035	70,0
	700	0,040-0,045	0,042	84,0
	800	0,045-0,050	0,049	98,0
Черный сланец СЧС-1 после предварительного обжига при 750 °С	Без обжига	0,015-0,025	0,021	42,0
	300	0,020-0,025	0,023	46,0
	800	0,042-0,050	0,046	92,0
Гранит	Без обжига	0,025-0,035	0,030	60,0
	300	0,020-0,025	0,023	46,0
	600	0,032-0,043	0,035	70,0
	800	0,050	0,050	100,0

Таблица 2

Влияние термообработки на переход в царсководочный раствор палладия, родия, иридия, находящихся в анализируемом продукте в составе металлоорганических соединений

Материал, в который вводился раствор, содержащий металлоорганические соединения элементов	Температура термообработки, °С	Количество элементов, перешедшее в царсководочный раствор (по пяти параллельным определениям)								
		Палладий			Родий			Иридий		
		Интервал, мкг	Среднее количество Pd, мкг	% от введенного	Интервал, мкг	Среднее количество Rh, мкг	% от введенного	Интервал, мкг	Среднее количество Ir, мкг	% от введенного
Черный сланец СЧС-1	Без обжига	0,016-0,025	0,020	80,0	0,021-0,023	0,022	88,0	0,10	0,10	100,0
	400	0,015-0,022	0,017	64,0	0,015-0,018	0,016	62,0	0,01-0,02	0,015	15,0
	600	0,015-0,022	0,017	64,0	0,017-0,022	0,020	80,0	0,06-0,10	0,080	80,0
	800	0,010-0,020	0,014	56,0	0,024-0,026	0,025	100,0	0,075-0,10	0,092	92,0
Черный сланец СЧС-1 после обжига при 750 °С	Без обжига	0,016-0,020	0,018	72,0	0,018-0,022	0,020	80,0	0,10-0,07-0,10	0,10	100,0
	800	0,016-0,018	0,017	64,0	0,021-0,025	0,023	92,0		0,08	80,0

После царсководочной обработки тех из них, которые нагревались в муфеле до температур 100-600°С, в раствор перешло 46-70% платины от введенной. После обжига исследуемого материала при 800°С в раствор переходит почти вся введенная платина – 98%. Полученные результаты, вероятно, можно интерпретировать следующим образом. При введении в порошковую массу породы органических растворов, содержащих рассматриваемые элементы, формируются системы, основанные на сорбционном взаимодействии этих растворов с поверхностью породы [12]. Это взаимодействие значительно из-за длинно-цепочечных структур органических соединений. Какая-то часть этих растворов проникает в дефекты частиц горной породы, что ещё более усиливает связь жидкой органической фазы с породой. Однако при температуре порядка 800°С выгорают все органические вещества (как искусственно введенные, так и природные) и разрушается значительная часть минералов, входящих в состав породы. При этом платиносодержащие ионы, вероятно, восстанавливаются до металла и улетучивания платины не наблюдается. При обработке такого продукта царской водкой всё количество элемента переходит в раствор. Из материала, получившегося при низкотемпературной обработке, только часть элемен-

та переходит в раствор, а остальная платина остаётся в твердой фазе, в связанном с порошковой массой состоянии.

Палладий, родий, иридий в данных условиях ведут себя следующим образом (табл. 3).

Из смесей, прошедших термообработку при 400-800°С, в царсководочный раствор палладия переходит от 56 до 80% от введенного количества. Вероятно, при более низких температурах термообработки палладий «теряется» (не переходит в царсководочный раствор) по той же причине, что и платина: он удерживается в твердой части смеси в связанном сорбционными силами с породой состоянии. При повышении температуры, когда начинается деструкция введенного органического вещества, часть палладия (44%) «теряется», возможно, за счет улетучивания соединений элемента.

Для родия, в какой-то мере, прослеживается та же тенденция, что и для платины: количество элемента, перешедшее в царсководочный раствор, достигает 92-100% после обжига смеси при 800°С. После низкотемпературной обработки в раствор переходит 62-88% от введенного количества элемента. По результатам, полученным для иридия, сделать какие-либо выводы не представляется возможным.

Таблица 3

Сорбция платины, палладия, родия, иридия из солянокислой и царсководочной сред

Сорбент	Количество элементов (% от содержания в растворе), сорбированное из сред							
	Солянокислая среда				Царсководочная среда			
	Pt	Pd	Rh	Ir	Pt	Pd	Rh	Ir
Черный сланец СЧС-1	0,0	27,5	5,0	65,0	9,0	5,0	17,0	80,0
СЧС-1 после обжига при 750°C	3,0	7,5	5,0	45,0	8,0	25,0	24,0	70,0
Каолин	Эксперимент не проводился				0,0	0,0	0,0	40,0
Гранодиорит	Эксперимент не проводился				0,0	5,0	20,0	50,0

Аналогичные результаты были получены при проведении эксперимента со смесями, приготовленными из порошковой массы гранита и продукта, получившегося после обжига сланца СЧС-1 (табл. 1, 2): наибольшее количество платины перешло в царсководочный раствор из смесей после обжига их при 800°C (в случае сланца – 92 %, гранита – 100 % от введенного в смесь количества).

На основании полученных результатов можно заключить следующее. При контакте металлорганических соединений платины и платиноидов с порошковой массой породы возникает сорбционное взаимодействие. В случае термообработки смесей связь между этими компонентами уменьшается, а при 750-800°C (при полной деструкции органического вещества) эта связь разрушается совсем. В рассматриваемых условиях элементы ведут себя согласно своим свойствам, независимо от состава сорбирующей массы. Платина при высоких температурах практически не улетучивается и остается в составе смеси, вероятно, в металлическом состоянии. Не наблюдается в этих условиях и потерь родия, который остается в анализируемом материале. Другое поведение проявляет палладий: после обжига иссле-

дуемых продуктов при высоких температурах он извлекается в царсководочный раствор ещё меньше, чем после обжига при низких температурах. Это дает основание предполагать, что имеет место улетучивание соединений данного элемента при 750-800°C.

В табл. 3 и 4 представлены результаты исследования сорбции платины и платиноидов на активированном угле, чёрных сланцах и других сорбентах из водной и кислой сред. Данные из табл. 4 характеризуют степень извлечения платины и платиноидов, находящихся в виде хлоридных комплексов, активированным углем из водной среды. Сама вода не сорбируется на углистых образованиях, поэтому извлечение растворенных в ней компонентов углистыми сорбентами должно протекать достаточно полно. По результатам этой работы рассматриваемые элементы четко разделяются на две группы. Первая группа представлена платиной и палладием, которые почти нацело извлекаются активированным углем из раствора (более 98 % от введенного количества). Другая группа (родий и иридий) почти полностью остается в растворе (родия сорбируется на угле 2 %, иридия 8 %).

Таблица 4

Сорбция платины, палладия, иридия из водной среды

Сорбент	Количество элементов, сорбированных из водных растворов (% от содержания элемента в растворе)			
	Платина	Палладий	Родий	Иридий
Активированный уголь	98,6	98,4	2,0	8,0
Черный сланец СЧС-1	65,0	98,5	30,0	20,0
Черный сланец СЛГ-1	84,0	100,0	40,0	45,0
Каолин	0,00	70,0	4,0	20,0
Гранодиорит	30,0	87,0	20,0	50,0

Особенно активно участвует в процессах сорбции в водной среде палладий: из раствора он почти полностью извлекается черными сланцами

(98,5 %-100 %): на каолине и гранодиорите его сорбируется от 70 % до 87 % от введенного в раствор количества, что значительно превосходит

сорбцию других элементов. Платина на черных сланцах сорбируется в меньших, чем палладий, количествах (65 %-85 %, т.е. в среднем – 75 % от содержания элемента в растворе), на гранодиорите её сорбируется всего 30 %. При применении каолина в качестве сорбента платина полностью остается в растворе.

Родий и иридий также частично сорбируются на чёрных сланцах (от 20 % до 66 % от содержания их в растворе). Сорбция иридия протекает активнее, чем родия.

При изменении кислотности среды (введение в водные растворы соляной кислоты и царской водки) существенно меняется сорбция элементов на тех же самых породах. Из солянокислых растворов платина практически не извлекается и полностью остается в растворе. Из царсководочной среды на черном сланце сорбируется от 8 до 16 % платины. Палладия на чёрном сланце сорбируется как из солянокислой, так из царсководочной сред от 5.0 до 35.5 % (в среднем – 16 % от всего количества в растворе). Родия в этих условиях извлекается до 28 %, в среднем – 13 %. Сорбция иридия в рассматриваемых средах существенно отличается от других элементов, его сорбируется от 40 до 80 %, в среднем – 68 %. На каолине и гранодиорите из царсководочной среды сорбируется, в основном, только иридий (40.0 %).

По результатам, представленным в табл. 3 и 4, можно заключить, что процесс сорбции хлоридных соединений платины и платиноидов определяется, прежде всего, свойствами самих элементов и составом среды, в которой осуществляется этот процесс: так основная масса палладия (от 70 % до 100 %) из водной среды сорбируется на всех рассматриваемых сорбентах: в этих же условиях родия извлекается от 2 % до 40 %. Солянокислая среда значительно снижает сорбцию платины и родия на черных сланцах, в меньшей степени - палладия. На сорбцию иридия изменение среды почти не оказывает влияния.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы. Необходимым условием при аналитическом определении платины и платиноидов (палладия, родия, иридия), входящих в состав металлоорганических соединений, связанных сорбционными силами с порошковой массой горных пород, является деструкция органического вещества. Это может быть достигнуто в процессе обжига исследуемого продукта при достаточно высоких температурах – 800 °С. При этом анализируемые элементы ведут себя согласно своим химическим свойствам. Платина, вероятнее всего, восстанавливается до металла и ос-

тается в твёрдой части пробы; количественных потерь её за счёт улетучивания не обнаружено. Уменьшения содержания родия за счёт обжига также не наблюдается. Могут иметь место потери палладия (при применении царсководочного вскрытия материала), возможно, они связаны с улетучиванием его соединений.

В природных объектах первичное органическое вещество, в состав которого, возможно, входили и металлоорганические соединения рассматриваемых элементов, претерпело существенные изменения вследствие ряда геолого-геохимических процессов. Остаточные органические вещества (углеродистые вещества) отличаются значительно большей устойчивостью к изменениям температурного режима в процессе обжига [5] и более сильным контактом с минеральной основой породы, чем исследуемые в этой работе продукты. Поэтому для их деструкции нужны высокие температуры: обжиг при 800 °С. При этом элементы будут вести себя тоже соответственно своим свойствам. Возможно и такое положение: в природных черных сланцах, насыщенных углеродистым веществом, отличающимся значительной степенью преобразованности в процессе метаморфизма, проблематично присутствие платины (а возможно, и некоторых платиноидов), соединенной с остаточными органическими веществами. Вероятно, она присутствует в виде металла. Отсюда следует, что возможность потерь платины, вследствие улетучивания ее при температурах ~ 800 °С, маловероятна.

Потери платины (также как и родия) при анализе черных сланцев, связанные с сорбцией из растворов, могут быть сведены к минимуму при условии полного удаления углеродистого вещества (обжиг пробы при 800 °С) и подборе среды раствора (в данной работе - 6М соляная кислота).

Из рассмотренных положений следует, что погрешности при аналитическом определении платины (а также родия) за счет улетучивания элемента при термообработке анализируемого материала и сорбции на неразложившемся при вскрытии породы остатке минимальны и существенного влияния на окончательный результат оказать не могут. Следовательно, проблемы с определением платины в черных сланцах связаны с отсутствием возможности контроля аналитических работ.

На основании проведенных исследований можно также заключить, что следует ожидать влияния на аналитический результат того и другого факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурская Л.И. Платинометальное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. С.-Пб: ВСЕГЕИ, 2000. 208 с.
2. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные золото-платиноидные месторождения в черносланцевых толщах складчатых поясов и методы их выявления // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1995. Т. II. Кн. 1. С. 113-120.
3. Золотов Ю. Аналитическая химия платиновых металлов // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52, № 7. С. 3.
4. Варшал Г.М., Велюханова Т.К. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 814-823.
5. Проблема аналитического определения платиновой группы в рудах черносланцевых комплексов / А.Н. Курский, Г.Ч. Витоженц, А.В. Мандругин, Т.В. Пучкова // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1995. Т. II. Кн. 1. С. 159-174.
6. Колосова Л.П., Ушинская Л.А., Аладышкина А.Е. Оценка достоверности методов определения содержания металлов платиновой группы в углеродистых сланцах // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1995. Т. II. Кн. 1. С. 174-177.
7. Валл Г.А. Определение платиновых металлов в черных сланцах // Аналитика Сибири и Дальнего Востока. Тез док. IV конф. Новосибирск. 2000. С. 249.
8. Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. Сероорганические соединения в углеродистых черных сланцах // Геохимия. 1994. № 4. С. 609-615.
9. Разработка многоэлементного стандартного образца состава черного сланца (проблемы и перспективы) / Л.Л. Петров, И.Я. Коротаева, Ю.Н. Корнаков, В.В. Малых, Л.А. Персикова // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1995. Т. II. Кн. 1. С. 184-189.
10. Method for the determination of the platinum group elements and gold in copper-nickel ores using an autoclave sample decomposition technique / V.Y. Torgov, M.Y. Demidova, T.M. Korda, N.K. Kalish, R.S. Shulman // Analyst, 1996. V. 121. P. 489-494.
11. Разработка многоэлементных стандартных образцов состава пород черносланцевой формации с аттестацией на некоторые благородные металлы / Л.Л. Петров, И.Я. Коротаева, Ю.Н. Корнаков, В.В. Малых, Л.А. Персикова, С.И. Прокопчук, В.Е. Суслопарова // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1999. Т. IV. С. 263-280.
12. Грег С, Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

* * * * *